

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2001 年 3 月 8 日 (08.03.2001)

PCT

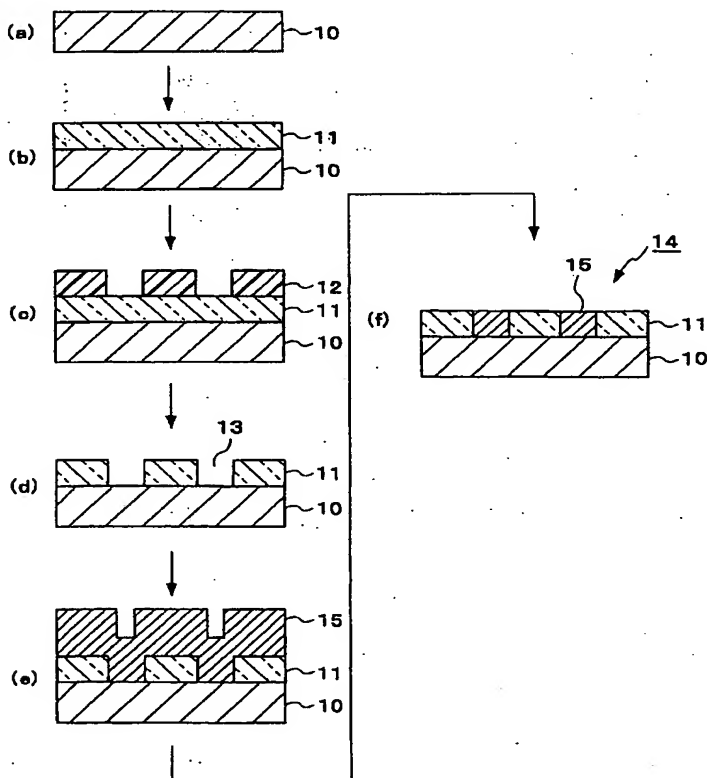
(10) 国際公開番号  
WO 01/17006 A1

- (51) 国際特許分類: H01L 21/304 特願平11/239781 1999年8月26日 (26.08.1999) JP
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/05765 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立化成工業株式会社 (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒163-0449 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2000 年 8 月 25 日 (25.08.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (72) 発明者; および
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 内田剛 (UCHIDA, Takeshi) [JP/JP]. 上方康雄 (KAMIGATA, Yasuo) [JP/JP]. 寺崎裕樹 (TERASAKI, Hiroki) [JP/JP]. 倉田靖 (KURATA, Yasushi) [JP/JP]. 星野鉄哉 (HOSHINO, Tetsuya) [JP/JP]. 五十嵐明子 (IGARASHI, Akiko) [JP/JP]; 〒300-4247 茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株式会社 総合研究所内 Ibaraki (JP).
- (30) 優先権データ:  
 特願平11/239777 1999年8月26日 (26.08.1999) JP  
 特願平11/239778 1999年8月26日 (26.08.1999) JP  
 特願平11/239779 1999年8月26日 (26.08.1999) JP  
 特願平11/239780 1999年8月26日 (26.08.1999) JP

[続葉有]

(54) Title: POLISHING COMPOUND FOR CHEMIMECHANICAL POLISHING AND POLISHING METHOD

(54) 発明の名称: 化学機械研磨用研磨剤及び研磨方法



(57) Abstract: A polishing compound for chemimechanical polishing which comprises an oxidizing agent, an agent for dissolving an oxidized metal, an agent for forming a protective film, a water-soluble polymer and water; and a polishing method using the compound. It is desirable that the water-soluble polymer has a weight average molecular weight of 500 or more, the polishing compound has a coefficient of dynamic friction of 0.25 or more, the polishing compound has an Ubbelohde viscosity of 0.95 to 1.5 cP, and the polishing compound has a pressure at an inflection point of 50 gf/cm<sup>2</sup> or more.

[続葉有]



(74) 代理人: 富田和子, 外(TOMITA, Kazuko et al.); 〒220-0004 神奈川県横浜市西区北幸二丁目9-10 横浜HSビル7階 Kanagawa (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

---

(57) 要約:

本発明では、酸化剤と、酸化金属溶解剤と、保護膜形成剤と、水溶性ポリマと、水とを含有するCMP用研磨剤と、これを用いる研磨方法とが提供される。なお、水溶性ポリマの重量平均分子量が500以上であること、研磨剤の動摩擦係数が0.25以上であること、研磨剤のウペローデ粘度が0.95 cP以上、1.5 cP以下であること、研磨剤の変曲点圧力が50 gf/cm<sup>2</sup>以上であることが望ましい。

## 明細書

## 化学機械研磨用研磨剤

## 及び

## 研磨方法

## 技術分野

本発明は、特に半導体デバイスの配線工程における研磨に好適な、化学機械研磨用の研磨剤と、それを用いた研磨方法とに関する。

## 背景技術

近年、半導体集積回路（以下LSIと記す）の高集積化、高性能化に伴って、新たな微細加工技術が開発されており、化学機械研磨（以下CMPと記す）法もその一つである。CMPは、LSI製造工程、特に多層配線形成工程における層間絶縁膜の平坦化、金属プラグ形成、埋め込み配線形成において頻繁に利用される。この技術については、例えば米国特許第4,944,836号に開示されている。

また、最近ではLSIを高性能化するために、配線材料として銅合金の利用が試みられている。しかし、銅合金は従来のアルミニウム合金配線の形成で頻繁に用いられたドライエッチング法による微細加工が困難である。そこで、あらかじめ溝を形成

してある絶縁膜上に銅合金薄膜を堆積して埋め込み、溝部以外の銅合金薄膜をCMPにより除去して埋め込み配線を形成する、いわゆるダマシン法が主に採用されている。この技術は、例えば特開平2-278822号公報に開示されている。

金属をCMPにより研磨する一般的な方法は、円形の研磨定盤（プラテン）上に研磨パッドを貼り付け、研磨パッド表面を化学機械研磨用研磨剤で浸し、基体の金属膜を形成した面を押し付けて、その裏面から所定の圧力（以下、研磨圧力と記す）を加えた状態で研磨定盤を回し、研磨剤と金属膜の凸部との機械的摩擦によって凸部の金属膜を除去するものである。

CMPに用いられる研磨剤は、一般には酸化剤及び固体砥粒からなっており、必要に応じてさらに酸化金属溶解剤及び／又は保護膜形成剤が添加される。このCMP用研磨剤によるCMPの基本的なメカニズムは、まず酸化によって金属膜表面を酸化し、その酸化層を固体砥粒によって削り取るというものであると考えられている。凹部の金属表面の酸化層は研磨パッドにあまり触れず、固体砥粒による削り取りの効果が及ばないので、CMPの進行とともに凸部の金属層が除去されて、基体表面が平坦化される。この詳細についてはジャーナル・オブ・エレクトロケミカルソサエティ誌の第138巻11号（1991年発行）の3460～3464頁に開示されている。

CMPによる研磨速度を高めるには、酸化金属溶解剤を添加することが有効とされている。これは、固体砥粒によって削り取られた金属酸化物の粒を研磨剤に溶解させることにより、固体砥粒による削り取りの効果を増すことができるためであると解釈できる。しかし、酸化金属溶解剤を添加すると、凹部の金

属膜表面の酸化層も溶解（以下、エッチングと記す）されてしまい、これによって金属膜表面が露出すると、酸化剤により金属膜表面がさらに酸化される。これが繰り返されると、凹部の金属膜のエッチングが進行してしまい、平坦化効果が損なわれることが懸念される。

これを防ぐため、CMP用研磨剤には、さらに保護膜形成剤が添加される。このように酸化金属溶解剤と保護膜形成剤とを添加することにより化学反応の効果を加えることで、CMP速度（CMPによる研磨速度）が向上するとともに、CMPされる金属層表面の損傷（ダメージ）も低減されるという効果が得られる。

なお、平坦な被研磨面を得るためには、CMP用研磨剤における酸化金属溶解剤と保護膜形成剤との効果のバランスを取ることが重要である。CMPでは、凹部の金属膜表面の酸化層はあまりエッチングされず、削り取られた酸化層の粒が効率よく溶解される、研磨速度が大きい研磨剤を用いることが望ましい。

しかし、従来の固体砥粒を含む化学機械研磨用研磨剤を用いてCMPによる埋め込み配線形成には、

- （１）埋め込まれた金属配線の表面中央部分が等方的に腐食されて皿のように窪む現象（以下ディッシングと記す）の発生、
- （２）固体砥粒に由来する研磨傷（スクラッチ）の発生、
- （３）研磨後の基体表面に残留する固体砥粒を除去するための洗浄プロセスの複雑さ、
- （４）固体砥粒そのものの原価や廃液処理によるコストの上昇等の問題がある。

そこで、ディッシングや研磨中の銅合金の腐食を抑制し、信

頼性の高い L S I 配線を形成するために、グリシン等のアミノ酢酸又はアミド硫酸からなる酸化金属溶解剤及び B T A（ベンゾトリアゾール）を含有する C M P 用研磨剤を用いる方法が提唱されている。この技術は例えば特開平 8 - 8 3 7 8 0 号公報に記載されている。

しかし、B T A の保護膜形成効果は非常に高いため、エッチング速度のみならず研磨速度をも顕著に低下させてしまう。従って、エッチング速度は十分に低下させるものの、C M P 速度は低下させない C M P 用研磨剤が望まれている。

#### 発明の開示

本発明は、高い C M P 速度を維持しつつ、エッチング速度を十分に低下させることにより、信頼性の高い金属膜の埋め込みパターンを効率よく形成することができる、C M P 用研磨剤及び研磨方法を提供することを目的とする。

なお、保護膜形成剤には、銅とキレート錯体を生じやすいものの、例えばエチレンジアミンテトラ酢酸、ベンゾトリアゾール等が用いられる。これらの被研磨面に保護膜を形成する効果は極めて強く、例えば C M P 用研磨剤中に 0 . 5 重量%以上を含ませると銅合金膜はエッチングはおろか C M P すらされなくなる。

これに対して本発明者らは、保護膜形成剤と水溶性ポリマを併用することにより、十分に低いエッチング速度を維持したまま高い C M P 速度が得られることを見出した。しかもこのよう

な研磨剤を用いることにより、研磨剤に固体砥粒を含ませなくとも実用的なCMP速度での研磨が可能になることを見出した。

これは従来の固体砥粒の摩擦による削り取りの効果に代わって、研磨パッドの摩擦による削り取りが起こるためと考えられる。本発明によれば、被研磨物の酸化剤、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤及び水を含む金属研磨剤に水溶性ポリマを添加することによりエッチング速度を維持したままCMP速度を上昇させることができる。

なお、エッチング速度の値としては、10nm/分以下に抑制できれば好ましい平坦化効果が得られることが分かった。CMP速度の低下が許容できる範囲であれば、エッチング速度はさらに低い方が望ましく、5nm/分以下に抑制できれば、例えば50%程度の過剰CMP（被研磨物をCMP除去するに必要な時間の1.5倍のCMPを行うこと）を行ってもディッシングは問題とならない程度に留まる。さらにエッチング速度を1nm/分以下に抑制できれば、100%以上の過剰CMPを行ってもディッシングは問題とならない。

そこで、本発明では、酸化剤と、酸化金属溶解剤と、保護膜形成剤と、水溶性ポリマと、水とを含むCMP用研磨剤と、これを用いる研磨方法とが提供される。

なお、さらなるCMP速度の高速化、高平坦化、ディッシング量の低減、エロージョン量の低減を図るためには、CMP用研磨剤が下記の(1)～(4)の少なくともいずれかを満たすことが望ましく、全てを満たしていることが特に好ましい。

(1) 水溶性ポリマの重量平均分子量が500以上であること。

これにより、エッチング速度を維持したままCMP速度を上

昇させることができる。水溶性ポリマの重量平均分子量は500以上とすることが好ましく、1500以上とすることがより好ましく、5000以上とすることが特に好ましい。重量平均分子量の上限は特に規定するものではないが、溶解性の観点から500万以下であることが好ましい。

水溶性ポリマーは、同種の水溶性ポリマーであっても、異種の水溶性ポリマーであってもよいが、重量平均分子量が500以上の、互いに重量平均分子量が異なる2種以上のポリマーを併用することが好ましい。

なお、重量平均分子量は、GPC（ゲルパーミエーション）カラムに水溶性ポリマー水溶液を流すことにより測定して得られる。

（2）研磨剤の動摩擦係数が0.25以上であること。

保護膜形成剤に水溶性ポリマーを併用し、動摩擦係数を0.25以上とすることによりエッチング速度を維持したままCMP速度をさらに高速にすることができる。研磨時の圧力を一定にして比較すると、動摩擦係数がより高い金属研磨剤を用いる程、より高いCMP速度が得られる。

なお、CMP用研磨剤を介した金属膜と金属研磨布との間の動摩擦係数は、金属用研磨剤100g中の保護膜形成剤の含有量が0.0001mol以上の範囲では0.25未満となることが本発明者らの実験結果から分かっている。

ここで、動摩擦係数は、ウエハ表面の金属膜を研磨する際に、ウエハキャリア部に掛かる力すなわち動摩擦力を、研磨圧力で割ったものである。具体的には、引っ張り応力等の測定値から換算して求める。



なお、本発明のCMP用研磨剤の動摩擦係数は、0.35以上とすることがさらに好ましく、0.45以上とすることが特に好ましい。

(3) 研磨剤のウベローデ粘度が0.95 cP以上、1.5 cP以下であること。

ウベローデ粘度を0.95～1.5 cPとすることにより、エッチング速度を維持したままCMP速度をさらに高速化することができる。研磨時の圧力を一定にして比較すると、ウベローデ粘度がより高い研磨剤を用いる程、より高いCMP速度が得られる。

なお、ウベローデ粘度は、ウベローデ粘度測定用ガラス管中で液温25℃に保ったCMP用研磨剤が規定の距離を移動する時間を測定し、移動時間に定数を掛けたものである(JIS K 2283)。ウベローデ粘度は、0.96～1.3 cPとすることがより好ましく、0.97～1.0 cPとすることが特に好ましい。ウベローデ粘度が0.95 cP未満ではCMP速度が低くなってしまう傾向があり、1.5 cPを超えるとCMP速度のウエハ面内均一性が悪くなる傾向がある。

(4) 研磨剤の変曲点圧力が50 gf/cm<sup>2</sup>以上であること。

変曲点圧力を50 gf/cm<sup>2</sup>以上とすることにより、高平坦化、ディッシング量低減及びエロージョン量低減の効果をさらに効果的に発現することができる。なお、変曲点圧力とは、CMP速度が急激に立ち上がる研磨圧力のことである。具体的には、CMP速度が10 nm/分以下から50 nm/分以上に上昇する領域の研磨圧力(中間値)であり、種々の研磨圧力による研磨速度(CMP速度)を測定することにより求められる。

変曲点圧力は、 $50 \text{ gf/cm}^2$ 以上とすることが望ましく、 $100 \text{ gf/cm}^2$ 以上とすることがより望ましい。変曲点圧力が $50 \text{ gf/cm}^2$ 未満では高平坦化効果が劣る傾向がある。

### 図面の簡単な説明

図1は、実施例における基板研磨工程を示す説明図である。

### 発明を実施するための最良の形態

#### A. 研磨剤の組成

本発明のCMP用研磨剤は、酸化剤と、酸化金属溶解剤と、保護膜形成剤と、水溶性ポリマと、水とを含む。以下、各成分について説明する。

##### (1) 酸化剤

本発明のCMP用研磨剤に含まれる酸化剤は、被研磨物に対して酸化力を有する化合物であり、具体的には、過酸化水素、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸、オゾン水等が挙げられる。これらのうち、過酸化水素が特に好ましい。これらは単一の化合物を用いてもよく、二以上の化合物を併用してもよい。

基体が集積回路用素子を含むシリコン基板である場合、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物などによる汚染は望ましくないため、酸化剤は不揮発成分を含まないことが望ましいが、オゾン水は組成の時間変化が激しい。このため、本発明には過酸化水素が最も適している。ただし、適用対象の基体

が半導体素子を含まないガラス基板などである場合は不揮発成分を含む酸化剤であっても差し支えない。

酸化剤成分の配合量は、酸化剤、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤、水溶性ポリマ及び水の総量 100 g に対して、0.003 mol ~ 0.7 mol とすることが好ましく、0.03 mol ~ 0.5 mol とすることがより好ましく、0.2 mol ~ 0.3 mol とすることが特に好ましい。この配合量が 0.003 mol 未満では、金属の酸化が不十分で CMP 速度が低く、0.7 mol を超えると、研磨面に荒れが生じる傾向がある。

## (2) 酸化金属溶解剤

本発明の CMP 用研磨剤に含まれる酸化金属溶解剤としては、有機酸、有機酸エステル、有機酸のアンモニウム塩及び硫酸のうちの少なくともいずれかが好ましい。

酸化金属溶解剤は、水溶性のものが望ましく、水溶液の状態で配合してもよい。本発明に好適な酸化金属溶解剤の具体例としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、2-メチル酪酸、n-ヘキサン酸、3,3-ジメチル酪酸、2-エチル酪酸、4-メチルペンタン酸、n-ヘプタン酸、2-メチルヘキサン酸、n-オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、安息香酸、グリコール酸、サリチル酸、グリセリン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フタル酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸等の有機酸、これらの有機酸のエステル、これらの有機酸の塩（アンモニウム塩等）、硫酸、硝酸、アンモニア、アンモニウム塩類（例えば過硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム

等)、クロム酸などが挙げられる。これらは単一の化合物を用いてもよく、二以上の化合物を併用してもよい。

これらのうち、ギ酸、マロン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸は、保護膜形成剤とのバランスが得やすい点で好ましく、これらを用いたCMP用研磨剤は、銅、銅合金、銅酸化物及び／又は銅合金酸化物（以下、これらを総称して銅合金と呼ぶ場合がある）からなる導体（半導体でもよい）層を含む積層膜に対して好適である。特に、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸については、実用的なCMP速度を維持しつつ、エッチング速度を効果的に抑制できるという点で好ましい。

本発明における酸化金属溶解剤成分の配合量は、酸化剤、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤、水溶性ポリマ及び水の総量100gに対して0～0.005molとすることが好ましく、0.00005mol～0.0025molとすることがより好ましく、0.0005mol～0.0015molとすることが特に好ましい。この配合量が0.005molを超えると、エッチングの抑制が困難となる傾向がある。

### （3）保護膜形成剤

保護膜形成剤は、被研磨対象の表面に保護膜を形成するもので、含窒素化合物（例えば、アンモニア、アルキルアミン、アミノ酸、イミン、アゾール及びこれらの塩）、メルカプタン、グルコース及びセルロースなどが好ましい。

本発明に好適な保護膜形成剤の具体例としては、アンモニア；ジメチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、プロピレンジアミン、エチレンジアミンテトラ酢酸（EDTA）、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム及びキトサン等

のアルキルアミン；グリシン、L-アラニン、 $\beta$ -アラニン、L-2-アミノ酪酸、L-ノルバリン、L-バリン、L-ロイシン、L-ノルロイシン、L-イソロイシン、L-アロイソロイシン、L-フェニルアラニン、L-プロリン、サルコシン、L-オルニチン、L-リシン、タウリン、L-セリン、L-トレオニン、L-アロトレオニン、L-ホモセリン、L-チロシン、3, 5-ジヨード-L-チロシン、 $\beta$ -(3, 4-ジヒドロキシフェニル)-L-アラニン、L-チロキシン、4-ヒドロキシ-L-プロリン、L-システイン、L-メチオニン、L-エチオニン、L-ランチオニン、L-シスタチオニン、L-システイン、L-システイン酸、L-アスパラギン酸、L-グルタミン酸、S-(カルボキシメチル)-L-システイン、4-アミノ酪酸、L-アスパラギン、L-グルタミン、アザセリン、L-アルギニン、L-カナバニン、L-シトルリン、 $\delta$ -ヒドロキシ-L-リシン、クレアチン、L-キヌレニン、L-ヒスチジン、1-メチル-L-ヒスチジン、3-メチル-L-ヒスチジン、エルゴチオネイン、L-トリプトファン、アクチノマイシンC1、アバミン、アンギオテンシンI、アンギオテンシンII及びアンチバイン等のアミノ酸；ジチゾン、クプロイン(2, 2'-ビキノリン)、ネオクプロイン(2, 9-ジメチル-1, 10-フェナントロリン)、バソクプロイン(2, 9-ジメチル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン)及びキューベラゾン(ビスシクロヘキサノンオキサリルヒドラゾン)等のイミン；ベンズイミダゾール-2-チオール、トリアジンジチオール、トリアジントリチオール、2-[2-(ベンゾチアゾリル)]チオプロピオン酸、2-[2-(ベンゾチアゾリ

ル) ] チオブチル酸、2-メルカプトベンゾチアゾール)、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-1H-1, 2, 4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、1-ジヒドロキシプロピルベンゾトリアゾール、2, 3-ジカルボキシプロピルベンゾトリアゾール、4-ヒドロキシベンゾトリアゾール、4-カルボキシル-1H-ベンゾトリアゾール、4-カルボキシル-1H-ベンゾトリアゾールメチルルエステル、4-カルボキシル-1H-ベンゾトリアゾールブチルエステル、4-カルボキシル-1H-ベンゾトリアゾールオクチルエステル、5-ヘキシルベンゾトリアゾール、[1, 2, 3-ベンゾトリアゾリル-1-メチル][1, 2, 4-トリアゾリル-1-メチル][2-エチルヘキシル]アミン、トリルトリアゾール、ナフトトリアゾール、ビス[(1-ベンゾトリアゾリル)メチル]ホスホン酸等のアゾール; ノニルメルカブタン及びドデシルメルカブタン等のメルカブタン; 並びに、グルコース、セルロース等の糖類が挙げられる。これらは単一の化合物を用いてもよく、二以上の化合物を併用してもよい。

これらの中でも、キトサン、エチレンジアミンテトラ酢酸、L-トリプトファン、キューベラゾン、トリアジンジチオール、ベンゾトリアゾール、4-ヒドロキシベンゾトリアゾール、4-カルボキシル-1H-ベンゾトリアゾールブチルエステル、トリルトリアゾール、ナフトトリアゾールは、高いCMP速度と低いエッチング速度を両立する上で好ましい。

保護膜形成剤の配合量は、酸化剤、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤、水溶性ポリマ及び水の総量100gに対して0.00

0.1 mol ~ 0.05 mol とすることが好ましく 0.0003 mol ~ 0.005 mol とすることがより好ましく、0.0005 mol ~ 0.0035 mol とすることが特に好ましい。この配合量が 0.0001 mol 未満では、エッチングの抑制が困難となる傾向があり、0.05 mol を超えると CMP 速度が低くなってしまう傾向がある。

#### (4) 水溶性ポリマ

本発明に好適な水溶性ポリマとしては、アルギン酸、ヘクシン酸、カルボキシメチルセルロース、寒天、カードラン及びブルラン等の多糖類；ポリアスパラギン酸、ポリグルタミン酸、ポリリシン、ポリリンゴ酸、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸アンモニウム塩、ポリメタクリル酸ナトリウム塩、ポリアミド酸、ポリマレイン酸、ポリイタコン酸、ポリフマル酸、ポリ(p-スチレンカルボン酸)、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、アミノポリアクリルアミド、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸アンモニウム塩、ポリアクリル酸ナトリウム塩、ポリアミド酸、ポリアミド酸アンモニウム塩、ポリアミド酸ナトリウム塩及びポリグリオキシル酸等のポリカルボン酸、ポリカルボン酸エステル及びその塩；ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン及びポリアクロレイン等のビニル系ポリマ等が挙げられる。これらは単一の化合物を用いてもよく、二以上の化合物を併用してもよい。

ただし、適用する基体が半導体集積回路用シリコン基板などの場合は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物等による汚染は望ましくないため、酸又はそのアンモニウム塩が望ましい。基体がガラス基板等である場合はその限りではない。

これらの化合物のうち、ペクチン酸、寒天、ポリリンゴ酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール及びポリビニルピロリドン、それらのエステル及びそれらのアンモニウム塩が特に好ましい。

水溶性ポリマの配合量は、酸化剤、酸化金属溶解剤、保護膜形成剤、水溶性ポリマ及び水の総量 100 g に対して 0.001 ~ 0.3 重量%とすることが好ましく 0.003 重量% ~ 0.1 重量%とすることがより好ましく 0.01 重量% ~ 0.08 重量%とすることが特に好ましい。この配合量が 0.001 重量%未満では、エッチング抑制において保護膜形成剤との併用効果が現れない傾向があり 0.3 重量%を超えると CMP 速度が低下してしまう傾向がある。

#### (5) その他

本発明の CMP 研磨剤は、必要に応じて適宜添加剤を含んでもよい。固体砥粒は実質的に含まれなくともよいが、含んでもよい。なお、砥粒を含まない本発明の CMP 用研磨剤では、固体砥粒よりもはるかに機械的に柔らかい研磨パッドとの摩擦によって CMP が進むため、研磨傷は劇的に低減される。

#### B. 研磨剤の特徴

本発明の研磨剤は、従来の保護膜形成剤のみを用いた研磨剤とは異なり、固体砥粒による強い機械的摩擦に頼らなくとも、それよりもはるかに柔らかい研磨パッドとの摩擦によって CMP による平坦化が可能である。

本発明の CMP 用研磨剤では、保護膜形成剤と水溶性ポリマとを併用したことにより、エッチングは抑制されるのに対して、研磨パッドによる摩擦では金属表面保護膜が機能せずに CMP



が進行すると推定される。

一般に、CMPにおいては研磨傷の発生の度合いは固体砥粒の粒径や粒径分布や形状に依存する。また、絶縁膜の削れによる膜厚減少（以下エロージョンと記す）や平坦化効果の劣化も、やはり固体砥粒の粒径や研磨パッドの物理的性質に依存する。

金属膜、特に銅膜の表面をBTAで処理した場合、金属膜のディッシングは研磨パッドの硬さや研磨剤の化学的性質に依存すると考えられる。すなわち、硬い固体砥粒はCMPの進行には必要ではあるが、CMPにおける平坦化効果やCMP面の完全性（研磨傷等の損傷がないこと）を向上させるためには望ましくない。このことから、平坦化効果は実際には固体砥粒よりも柔らかい研磨パッドの特性に依存していることが分かる。

これについて、保護膜形成剤のうちBTAを例として説明する。BTAを含む液に銅合金膜表面をさらすと、銅又はその酸化物とBTAとの反応により、Cu(I)BTA又はCu(II)BTAの構造を主骨格とするポリマ状錯化合物皮膜を形成すると考えられる。この皮膜はかなり強固で、BTA 1重量%を含むCMP用研磨剤を用いた場合、この研磨剤に固体砥粒が含まれていたとしても、一般にはほとんど研磨されない。また、水溶性ポリマのみをCMP用研磨剤中に配合し、保護膜形成剤を配合しない場合、特にエッチング速度の抑制が困難となり、保護効果は十分でない。このように保護膜形成剤の種類に応じて異なる種類の保護膜が形成されることは従来から知られていたが、本発明で示した保護膜形成剤と水溶性ポリマの組み合わせであれば高いCMP速度と低いエッチング速度を両立でき、しかも固体砥粒による強い摩擦をも不要になる。

従って、本発明のCMP用研磨剤は、固体砥粒がなくともCMPの進行を実現させたという点で、銅合金のCMP、引いてはそれを用いた埋め込みパターンの形成に対して、極めて望ましい。

### C. 研磨方法

本発明では、上述の本発明のCMP用研磨剤を用いて、金属又は金属酸化物の被研磨膜を研磨することにより、被研磨膜の少なくとも一部を除去する研磨方法が提供される。本発明のCMP用研磨剤は、被研磨膜が銅、銅合金、銅酸化物及び／又は銅合金酸化物を含む積層膜であっても、高速に高平坦化を実現することができる。

本発明の研磨方法は、研磨定盤の研磨布上に本発明のCMP用研磨剤を供給しながら、被研磨膜を有する基板を研磨布に押圧した状態で研磨定盤と基板を相対的に動かすことによって被研磨膜を研磨することができる。

本発明においては、表面に凹部を有する基体上に銅、銅合金（銅／クロム等）を含む金属膜を形成・充填する。この基体を本発明による研磨剤を用いてCMPすると、基体の凸部の金属膜が選択的にCMPされて凹部に金属膜が残され、所望の導体パターンが得られる。

本発明の研磨方法には、半導体基板などの被研磨物を保持するホルダーと研磨布（パッド）を貼り付けた（回転数を変更可能なモータ等を取り付けてある）定盤とを有する一般的な研磨装置が使用できる。研磨布としては、一般的な不織布、発泡ポリウレタン、多孔質フッ素樹脂などが使用でき、特に制限がない。

研磨条件には制限はないが、定盤の回転速度は基板が飛び出さないように200rpm以下の低回転が好ましい。被研磨膜を有する半導体基板の研磨布への押しつけ圧力が100～1000gf/cm<sup>2</sup>であることが好ましく、研磨速度のウエハ面内均一性及びパターンの平坦性を満足するためには、100～500gf/cm<sup>2</sup>であることがより好ましい。

研磨している間、研磨布にはCMP用研磨剤をポンプ等で連続的に供給する。この供給量に制限はないが、研磨布の表面が常に研磨剤で覆われていることが好ましい。

研磨終了後の半導体基板は、流水中でよく洗浄後、スピンドライヤ等を用いて半導体基板上に付着した水滴を払い落としてから乾燥させることが好ましい。

なお、本発明の研磨方法は、半導体デバイスにおける銅合金配線の研磨に好適である。例えば、図1に示すようにシリコンウエハ10（図1（a））の表面に二酸化シリコン膜11を形成し（図1（b））、この表面に所定のパターンのレジスト層12を形成して（図1（c））、ドライエッチングにより二酸化シリコン膜11に凹部13を形成してレジスト層12を除去し（図1（d））、二酸化シリコン膜11表面とシリコンウエハ10の露出箇所とを覆うように、銅などの金属を蒸着、めっき又はCVDにより成膜して配線層15（図1（e））とした後、この表面をCMPにより研磨することで、図1（f）に示すように、銅の埋め込み配線15を有する半導体基板14が得られる。

## 実施例

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

### (1) CMP用研磨剤の調製

D L - リンゴ酸（試薬特級）0.15重量部に水70重量部を加えて溶解させ、これにベンゾトリアゾール0.2重量部をメタノール0.8重量部に溶解させた溶液を加えた。さらに、水溶性ポリマ0.05重量部（固形分量）を加えた（ただし、比較例3のみ、水溶性ポリマーの配合量を1.5重量部とした）。最後に、過酸化水素水（試薬特級、30重量%水溶液）33.2重量部を加え、CMP用研磨剤を得た。各実施例及び比較例で用いた表面保護剤及び水溶性ポリマを、表1～3に示す。

### (2) 研磨

得られた研磨剤を用い、つぎの条件でCMPを実施した。

被研磨基体：厚さ1  $\mu$ mの銅膜を形成したシリコン基板

研磨パッド：IC1000（ロデール社製）

研磨圧力：210 gf /  $\text{cm}^2$ （変曲点圧力：0～500 gf /  $\text{cm}^2$ ）

基体と研磨定盤との相対速度：36 m / 分

### (3) 研磨品評価項目

CMP速度：銅膜のCMP前後での膜厚差を電気抵抗値から換算して求めた。

エッチング速度：攪拌した研磨剤への浸漬前後の銅層膜厚差を電気抵抗値から換算して求めた。

## (4) 評価結果

各実施例及び比較例における、上述の項目についての評価結果を表1～3に示す。

表 1

	実施例					
	1	2	3	4	5	6
保護膜形成剤	ベンゾトリアゾール					
水溶性ポリマ (分子量MW)	ペクチン酸 (50000)	寒天 (40000)	ポリアクリル酸			
			(300)	(5000)	(12000)	(90000)
CMP速度 (nm/分)	160	132	85	147	153	321
エッチング速度 (nm/分)	1.0	1.1	1	0.9	0.9	0.9
変曲点圧力 (gf/cm <sup>2</sup> )	30	30	20	300	150	60
ウベローデ粘度 (cP)	0.95	0.95	0.94	0.94	0.95	0.98
動摩擦係数	0.34	0.37	0.19	0.27	0.30	0.50

表 2

	実施例					
	7	8	9	10	11	12
保護膜形成剤	ベンゾトリアゾール					
水溶性ポリマ (分子量MW)	ポリアクリルアミド			ポリビニルアルコール		
	(1500)	(10000)	(800000)	(23000)	(66000)	(88000)
CMP速度 (nm/分)	162	124	162	132	135	135
エッチング速度 (nm/分)	1.0	1.0	1.0	0.9	0.9	0.9
変曲点圧力 (gf/cm <sup>2</sup> )	60	50	50	90	70	60
ウベローデ粘度 (cP)	0.94	0.96	0.99	0.97	0.98	0.98
動摩擦係数	0.27	0.32	0.35	0.48	0.54	0.57

表 3

	実施例		比較例			
	13	14	1	2	3	4
保護膜形成剤	ベンゾトリアゾール		なし			
水溶性ポリマ (分子量MW)	ポリビニルピロリドン (40000)	(1200000)	なし	ポリアクリルアミド (800000)		なし
CMP速度 (nm/分)	91	99	80	112	20	145
エッチング速度 (nm/分)	0.8	0.8	0.7	39.6	5.0	50.6
変曲点圧力 (gf/cm <sup>2</sup> )	80	60	20	なし	なし	なし
ウベローデ粘度 (cP)	0.95	0.96	0.94	0.99	1.6	0.94
動摩擦係数	0.40	0.45	0.16	0.42	0.25	0.23

なお、実際のCMP特性を評価するため、絶縁層中に深さ0.5  $\mu$ mの溝を形成して公知のスパッタ法によって銅膜を形成して公知の熱処理によって埋め込んだシリコン基板についてCMPを行い、CMP後の基板の目視、光学顕微鏡観察、及び電子顕微鏡観察によりエロージョン及び研磨傷発生の有無を確認した。その結果、いずれの実施例でもエロージョン及び研磨傷の発生は見られなかった。

研磨剤に保護膜形成剤のみ配合し、水溶性ポリマを配合しなかった比較例1では、CMP速度が遅かった。また、水溶性ポリマーのみ配合し、保護膜形成剤を配合しなかった比較例2及び3、並びに、保護膜形成剤と水溶性ポリマーとをいずれも配合しない比較例4では、エッチング速度が速く、その結果、ディッシング量が大きかった。

これらに対し、保護膜形成剤と水溶性ポリマーとを併用した実施例1～14では、エッチング速度が遅いにもかかわらず、CMP速度が速く、研磨時間を短縮できた。しかも、ディッシン

ング量が小さく、高平坦化できた。なお、水溶性ポリマの分子量が500以下である実施例3に比べて、500以上である実施例4～6はCMP速度が速く、水溶性ポリマの分子量は500以上であることが好ましいことがわかった。

また、動摩擦係数が0.16と0.25より低い比較例1では、CMP速度が遅かった。さらに、動摩擦係数が0.23と低い比較例4の研磨剤でも、CMP速度に比べてエッチング速度が速いためディッシング量が大きかった。ウペローデ粘度が0.94 cPと0.95より低い比較例1及び4では、CMP速度が遅かった。また、変曲点圧力が50 gf/cm<sup>2</sup>より低い20 gf/cm<sup>2</sup>の比較例1では、CMP速度が遅かった。また、変曲点圧力が存在しなかった比較例2～4では、エッチング速度が速く、その結果ディッシング量が大きかった。

#### 産業上の利用可能性

上述のように、本発明のCMP用研磨剤によれば、信頼性の高い金属膜の埋め込みパターンを効率よく形成することができる。

## 請求の範囲

1. 酸化剤と、酸化金属溶解剤と、保護膜形成剤と、水溶性ポリマと、水とを含有する化学機械研磨用研磨剤。

2. 上記水溶性ポリマの重量平均分子量は、500以上である請求項1記載の化学機械研磨用研磨剤。

3. 上記水溶性ポリマは、

それぞれ重量平均分子量が500以上であり、互いに重量平均分子量が異なる、2種以上のポリマを含む請求項2記載の化学機械研磨用研磨剤。

4. 上記化学機械研磨用研磨剤の動摩擦係数は、0.25以上である請求項1～3のいずれかに記載の化学機械研磨用研磨剤。

5. 上記化学機械研磨用研磨剤のウペローテ粘度は、0.95 cP以上、1.5 cP以下である請求項1～4のいずれかに記載の化学機械研磨用研磨剤。

6. 上記化学機械研磨用研磨剤は、変曲点圧力が50 gf/cm<sup>2</sup>である請求項1～5のいずれかに記載の化学機械研磨用研磨剤。

7. 上記酸化剤は、



過酸化水素、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸及びオゾン水のうちの少なくとも1種である請求項1～6のいずれかに記載の化学機械研磨用研磨剤。

8. 上記酸化金属溶解剤は、

有機酸、有機酸エステル、有機酸のアンモニウム塩及び硫酸のうちの少なくとも1種である請求項1～7のいずれかに記載の化学機械研磨用研磨剤。

9. 上記保護膜形成剤は、

含窒素化合物である請求項1～8のいずれかに記載の化学機械研磨用研磨剤。

10. 上記保護膜形成剤は、

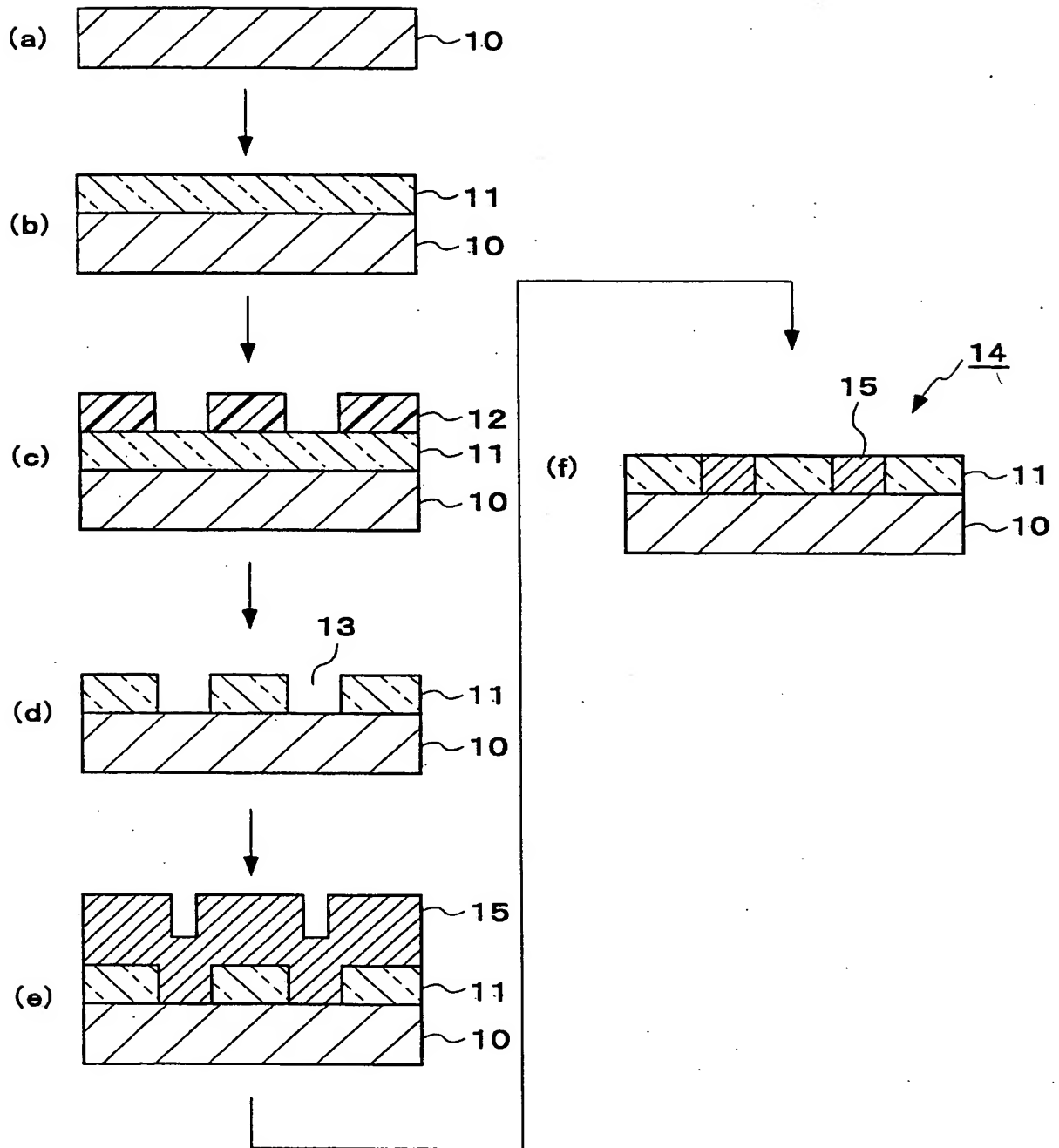
メルカプタン、グルコース及びセルロースのうちの少なくとも1種である請求項1～8のいずれかに記載の化学機械研磨用研磨剤。

11. 請求項1～10のいずれかに記載の化学機械研磨用研磨剤を用いて、金属又は金属酸化物の被研磨膜を研磨する研磨方法。

12. 上記被研磨膜は、銅、銅合金、銅酸化物及び銅合金酸化物のうちの少なくともいずれかを含む請求項11記載の研磨方法。

1/1

図1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/05765

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/304

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/304

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, 5954997, A (CABOT CORP.), 09 December, 1996 (09.12.96), abstract & JP, 11-21546, A, Claims & EP, 846742, A2 & WO, 98/26025, A1	1-12
A	US, 5770095, A (Kabushiki Kaisha Toshiba), 23 June, 1998 (23.06.98), abstract & JP, 8-83780, A, Claims	1-12
A	JP, 7-233485, A (Toshiba Corporation), 05 September, 1995 (05.09.95), Claims (Family: none)	1-12
A	JP, 9-55363, A (Toshiba Corporation), 25 February, 1997 (25.02.97), Claims (Family: none)	1-12
A	JP, 9-194824, A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 29 July, 1997 (29.07.97), Claims (Family: none)	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
17 November, 2000 (17.11.00)

Date of mailing of the international search report  
28 November, 2000 (28.11.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> H 01 L 21/304

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> H 01 L 21/304

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US, 5954997, A (CABOT CORP.) 9. 12 月. 1996 (09. 12. 96) abstract&JP, 11-215 46, A, 特許請求の範囲&EP, 846742, A2&WO, 9 8/26025, A1	1-12
A	US, 5770095, A (Kabushiki Kaisya Toshiba) 23. 6月. 1998 (23. 06. 98) abstract&JP, 8-837 80, A特許請求の範囲	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 11. 00

国際調査報告の発送日

28.11.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木 充

3 P

8916

電話番号 03-3581-1101 内線 3363

C (続き) .. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 7-233485, A (株式会社東芝) 5. 9月. 1995 (05. 09. 95) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12
A	J P, 9-55363, A (株式会社東芝) 2. 5. 2月. 1997 (25. 02. 97) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12
A	J P, 9-194824, A (三洋化成工業株式会社) 29. 7月. 1997 (29. 07. 97) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12